

亜鉛製錬に関する研究(第11報)

マンガンスライムによる Pb^{++} の共沈と二, 三の添加剤との関係

福島清太郎*

Studies on Electrolytic Refining of Zinc. (XI) Effects of Addition Agents on the Coprecipitation of Lead and Manganese. By Seitaro FUKUSHIMA.

Experiments were performed in the presence of some addition agents such as glue or strontium, barium and calcium and the effects of these agents on the coprecipitation of lead and manganese were examined.

Glue is unfavorable because it covers the surface of manganese dioxide and prevents lead from precipitating.

The effects of strontium on lead precipitation are affected little by manganese dioxide. Barium is affected obviously in the range in which both the amounts of barium added and manganese dioxide produced are relatively small. Under this conditions the effects of barium is largely reduced because of the adsorption of barium by manganese dioxide. The effects of manganese dioxide come back in the form of further increase in its amount produced.

Calcium has nothing to do with the precipitation of lead from the zinc electrolyte solution.

(Received June 9, 1961)

1. 緒 言

前報でマンガンスライムによる Pb^{++} の共沈が吸着に原因すると考えられる二, 三の現象を述べた¹⁾。したがってニカワのような添加剤は Pb^{++} の吸着に当然悪影響があると思われるし、ストロンチウム, バリウム等のアルカリ土金属塩の添加も相互にその効果を打消し合う可能性がある。

電解液中のニカワは電解時に一部分解し, また陰極その他に吸着して除かれるから実際の量は可成り少くなっている。更に最近の操業ではニカワの添加量を控える傾向にあり, また PbO_2 粒子の浮遊が少くなればニカワを使用する意味もある程度失われてくる。しかしここでは観察の便宜上比較的多量のニカワを加えて実験した。

ストロンチウムが Pb^{++} に作用する機構について発明者の Yeck および Lebedeff によれば $(Pb, Sr)(SO_4)_2$ のような複塩を作つて共沈するといひ²⁾, また Carson は電解液に溶解したストロンチウムが陽極に $SrSO_4$ として沈着し, $PbSO_4$ 結晶の核になると説明した³⁾。何れにしてもストロンチウムが Sr^{++} として一度電解液に溶けることは確実であるから, Pb^{++} と同様これがマンガンスライムに吸着され, 両者がそれぞれ単独にあるよりも効力が減退するように思われる。この点に関してストロンチウムの他にバリウム, カルシウムの影響についても検討した結果を報告する。

選鋳製錬研究所報告 第 360 号

* 東北大学選鋳製錬研究所

1) 福島清太郎: 選研策, 17 (1961), 37.

2) Yeck R. P. and Y. E. Lebedeff: U. S. Pat. 2, 539, 681 (Jan. 30. 1950).

3) Carson, Jr, N. J.: Dissertation of Ph. D., Purdue Univ. (1956).

2. 実験方法

ニカワは試薬級のもので 5 g を 100ml の水にとかし、その一定量をとつて電解液調製の際添加した。

ストロンチウム、バリウム、カルシウムはいずれも炭酸塩を使用し、乾燥、秤量して KMnO_4 溶液を加える際同時に添加した。

試料の調製、マンガンスライムの生成等の条件はすべて前報と同様である。実験は 40°C で行つた。

3. 実験結果およびその考察

1) Pb^{++} の沈殿におよぼすニカワの影響

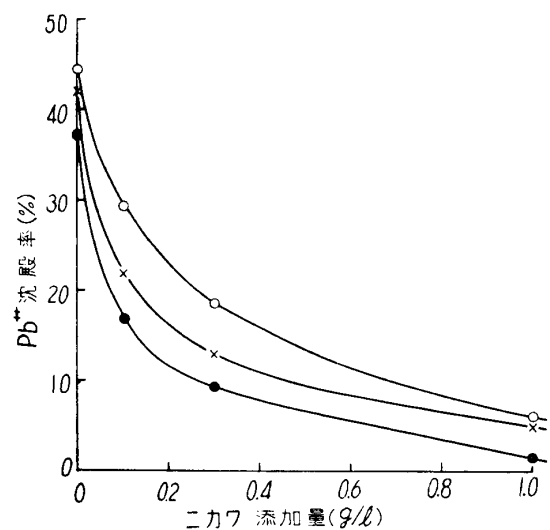
いずれも Mn^{++} の 250mg/l を含む二、三の亜鉛電解液にニカワを 0.1, 0.3, 1g/l 加えてマンガンスライムを生成させ、その結果を第1表に示した。これより鉛沈殿率を求めると第1図のようになり、ニカワがマンガンスライムの表面を覆つて Pb^{++} の吸着を妨害することは明らかである。しかも極く少量の添加であつても Pb^{++} の沈殿は急速に減退する傾向がある。

第1表 Pb^{++} の沈殿に及ぼすニカワの影響

電解液	ニカワ添加量 (g/l)	処理後の Pb^{++} 濃度 (mg/l)
1	0	2.49
	0.1	3.16
	0.3	3.64
	1.0	4.21
2	0	2.58
	0.1	3.42
	0.3	3.72
	1.0	4.05
3	0	2.05
	0.1	2.77
	0.3	3.08
	1.0	3.36

電解液：(1) Zn : 80g/l, H_2SO_4 : 100g/l,
処理前の Pb^{++} : 4.47mg/l
(2) Zn : 80g/l, H_2SO_4 : 200g/l,
処理前の Pb^{++} : 4.11mg/l
(3) Zn : 40g/l, H_2SO_4 : 200g/l,
処理前の Pb^{++} : 3.54mg/l

電解液は何れも Mn^{++} 250mg/l を含む



第1図 ニカワ添加量と Pb^{++} 沈殿率の関係

○ 電解液 1
● 電解液 2
× 電解液 3

第2表は 0.3g/l のニカワを含む電解液を例にとり、スライムの生成量と Pb^{++} 濃度の関係について求めた結果である。ニカワがスライム粒子を覆うに足りない程度までスライム量が増えれば Pb^{++} の吸着も回復するが、第2図に示すとおり、ニカワを含まない状態まで回復するのに約2倍のスライム量が必要である。更にスライム量を増すと約 $\text{Mn}^{++}=700\text{mg/l}$ までスライム生成量に略比例して Pb^{++} が沈殿するが、それ以上は余り効果がない。

2) マンガンスライムの生成とストロンチウム, バリウム, カルシウムの関係

実操業におけるストロンチウムの添加量は文献に発表されている数値から換算すると SrCO_3

第2表 マンガンスライム生成量と Pb^{++} 濃度の関係

電解液	Mn^{++} 量 (mg/l)*	処理後の Pb^{++} 濃度 (mg/l)
(1)	250	3.64
	350	3.35
	500	2.26
	700	1.11
	1000	0.74
	1500	0.65
(2)	250	3.72
	350	3.39
	500	2.52
	700	1.48
	1000	1.02
	1500	0.81
(3)	250	3.08
	350	2.63
	500	1.83
	700	1.13
	1000	0.63
	1500	0.67

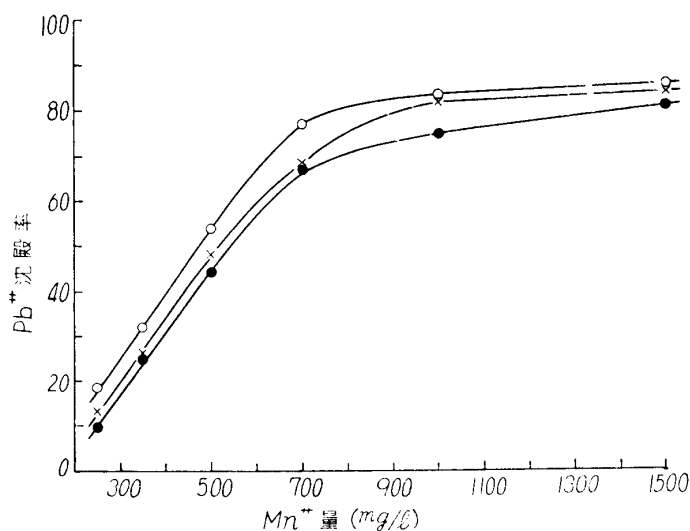
(1) $\text{Zn} : 80\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : 100\text{g/l}$,
処理前の $\text{Pb}^{++} : 4.47\text{mg/l}$

(2) $\text{Zn} : 80\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : 200\text{g/l}$,
処理前の $\text{Pb}^{++} : 4.11\text{mg/l}$

(3) $\text{Zn} : 40\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : 200\text{g/l}$,
処理前の $\text{Pb}^{++} : 3.54\text{mg/l}$

何れもニカワ 0.3g/l を含む

* Mn^{++} 量に当量の MnO_4^- を添加



第2図 マンガンスライムの生成量と Pb^{++} 沈殿率の関係

- 電解液 1
- 電解液 2
- × 電解液 3

として約 $0.024 \sim 0.073\text{g/l}$ で, これを一定時間毎にあるいは連続的に加えている⁴⁾. よつてここでは SrCO_3 を $0.1, 0.3\text{g/l}$ 加えた場合について, またその結果をもとにして BaCO_3 は $0.1, 0.3$ および 1g/l を, CaCO_3 は $0.3, 1\text{g/l}$ を加えて実験した. その結果を第3図に示す. 横軸は予め調製した試料電解液の Mn^{++} 濃度で, これに当量の KMnO_4 を加えてスライムを生成させた. 点線はマンガンスライム単独の結果, 実線は各アルカリ土金属塩との同時添加の結果である.

(a) ストロンチウムの添加

Pb^{++} の沈殿に対してストロンチウムは甚だ有効で, またマンガンスライムによつて受ける影響は比較的少い. ただ SrCO_3 0.1g/l , Mn^{++} 250mg/l において処理後の Pb^{++} 濃度は多少増加する傾向を示すが, マンガンスライムの生成量が更に増加するとそれによる共沈も加わるので, 第4図の鉛沈殿率に示すとおりストロンチウム単独添加のときの結果を略維持することが出来る. 0.3g/l SrCO_3 になると前のようにマンガンスライムの影響が特に目立つて現われる部分はないが, マンガンスライムとの共存においては単独添加のときより効果は幾分低下する. すなわ

4) Moor, T. I. and L. A. Painter : J. Metals, 4 (1952), 1149.

ちこの場合の Pb^{++} の沈殿はマンガンスライムよりも主として $SrSO_4$ との共沈によるものである。 $SrSO_4$ は難溶性ではあるが、なおある程度の溶解度があり、一部の Sr^{++} がマンガンスライムへ吸着されても、実験結果の示すとおり Pb^{++} の作用に対しては差支えない。

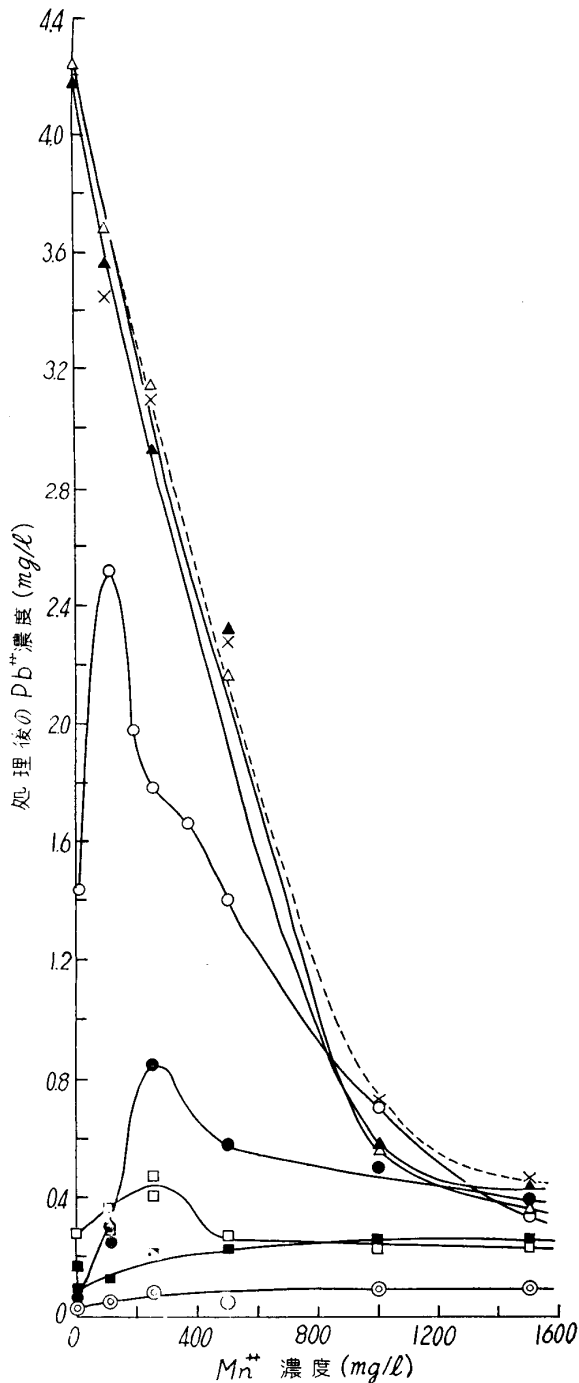
また第3表は電解液がニカワを含む場合における $SrCO_3$ 添加の結果であるが、ストロンチウムの作用に対してニカワの影響は全く現れていない。以上のような点からストロンチウムによる Pb^{++} の沈殿はマンガンスライムによる Pb^{++} の沈殿と機構的には全く異なるものであることがわかる。

b) バリウムの添加

バリウム塩の場合は比較的多量 ($BaCO_3 = 1g/l$) を加えればマンガンスライムとの共存の影響はなく、 Pb^{++} を100%近くまで除くことが出来る。しかし $BaCO_3$ の添加量が減少するとマンガンスライムの生成量が少い範囲において相互に影響をおよぼし、単独添加のときに比して急にその効果が失われる部分が生じてくる。 $BaSO_4$ は $SrSO_4$ に較べて溶解度ははるかに少ないから、電解液に溶解して Pb^{++} と十分接触することなく沈殿してしまう。そのため $BaCO_3$ 単独添加においても添加量が少なくなるとその効果は急速に減退する。これにマンガンスライムが加わると一部の Ba^{++} が吸着して除かれ、前述のような結果を生ずることになる。しかしマンガンスライムの生成量がある程度以上に増えると Pb^{++} はマンガンスライムによつて除かれるから、 Pb^{++} 濃度はそれ以後マンガンスライムの生成量に応じて再び減少する傾向を示す。そして $Mn^{++} = 1000mg/l$ 以上になるとマンガンスライム単独の結果に近づいてくる。

(c) カルシウムの添加

$CaCO_3$ のときはストロンチウム、バ



第3図 マンガンスライムの生成と Sr, Ba, Ca 塩添加の関係

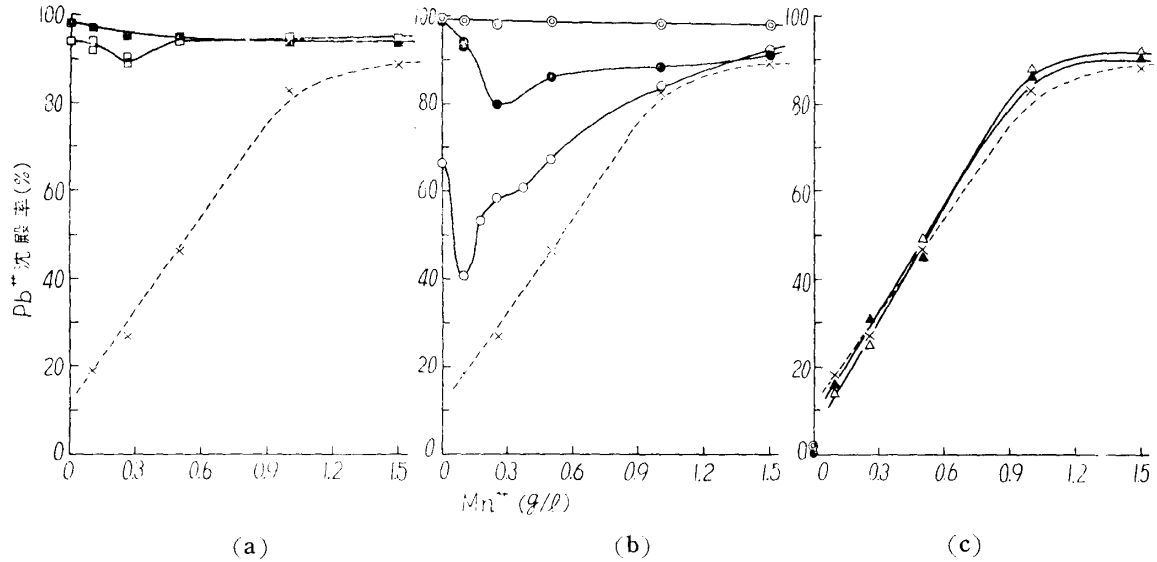
Zn : 80g/l, H₂SO₄ : 100g/l

処理前の Pb^{++} : 4.25mg/l

温度 : 40°C, 攪拌時間 : 3 hr

- × MnO_2 単独
- $MnO_2 + SrCO_3 0.1 g/l$
- " 0.3 g/l
- $MnO_2 + BaCO_3 0.1 g/l$
- $MnO_2 + BaCO_3 0.3 g/l$
- ◎ " 1 g/l
- △ $MnO_2 + CaCO_3 0.3 g/l$
- ▲ " 1 g/l

リウムの場合と異り, CaCO_3 単独添加による Pb^{++} の沈殿はほとんど起らない. また同時にマンガンスライムによる Pb^{++} の共沈に対しても CaCO_3 の添加が何の影響も及ぼしていないこと



第4図 Sr, Ba, Ca 塩の同時添加における Pb^{++} 沈殿率

- (a) SrCO_3
 - SrCO_3 0.1g/l 添加
 - SrCO_3 0.3g/l 添加
 - × MnO_2 単独の場合
- (b) BaCO_3
 - BaCO_3 0.1g/l 添加
 - BaCO_3 0.3g/l 添加
 - ◎ BaCO_3 1g/l 添加
 - × MnO_2 単独の場合
- (c) CaCO_3
 - △ CaCO_3 0.3g/l 添加
 - ▲ CaCO_3 1g/l 添加
 - × MnO_2 単独の場合

第3表 SrCO_3 による Pb^{++} の沈殿とそれに及ぼすマンガンスライム及びニカワの影響

電解液	SrCO_3 添加量 (g/l)	ニカワ添加量 (g/l)	処理後の Pb^{++} 濃度 (mg/l)	
			$\text{MnO}_2 + \text{SrCO}_3$	SrCO_3 単独
1	0.1	0.3	0.36	0.21
"	1	0.3	0.07	
"	1	0	0.09	0.08
"	5	0.3	0.02	
"	5	0	0.09	0.09
2	0.1	0.3	0.43	0.35
"	1	0.3	0.03	
"	1	0	0.10	0.09
"	5	0.3	0.04	
"	5	0	0.09	0.10

(1) Zn : 80g/l, H_2SO_4 : 100g/l, 処理前の Pb^{++} : 4.47mg/l
 (2) Zn : 80g/l, H_2SO_4 : 200g/l, 処理前の Pb^{++} : 4.11mg/l
 何れも Mn^{++} 250mg/l を含む

がわかる. すなわち CaSO_4 は溶解度が SrSO_4 より更に大きく, 沈殿し難いので Pb^{++} の沈殿に関する限りカルシウム塩の添加は全く効果がない.

4. 結 言

ニカワを含む電解液ではニカワがマンガンスライムの表面を覆つて Pb^{++} の共沈を妨げる. し

たがってマンガンスライムによる Pb^{++} の除去は電解後のニカワの含有が少ない液について行うべきである。

ストロンチウム塩による Pb^{++} の沈殿に対してマンガンスライムの影響は比較的少なく、略ストロンチウム単独添加のときの効果を持続し得る。

バリウム塩ではその添加量が少なく、マンガンスライムの生成量も少ない範囲で相互にその効果を打消し合つてバリウム単独のときより効果が減退する場合がある。

カルシウム塩の添加によつて Pb^{++} は沈殿せず、またカルシウム塩はマンガンスライムの効果に影響はない。

終りに当り御指導御鞭撻を賜つた渡辺元雄教授に深く感謝する。